

527,039

Rec'd T/PTO 09 MAR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. April 2004 (15.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/031252 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 287/00,
297/04, C08L 51/00, 53/02, 25/06(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009808

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(22) Internationales Anmeldedatum:
4. September 2003 (04.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 41 850 9. September 2002 (09.09.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): DESBOIS, Philippe [FR/DE]; Immengartenstr. 31a, 67487 Maikammer (DE). SCHWABEN, Hans-Dieter [DE/DE]; Lindenstr.6a, 67361 Freisbach (DE). DARDIN, Ulrike [DE/DE]; Hurststr.17, 69514 Laudendbach (DE). WALTER, Hans-Michael [DE/DE]; Am Mandelgarten 11, 67251 Freinsheim (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANIONICALLY POLYMERIZED IMPACT POLYSTYRENE HAVING GOOD FLOWABILITY

(54) Bezeichnung: ANIONISCH POLYMERISIERTES SCHLAGZÄHES POLYSTYROL MIT GUTER FLIESSFÄHIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to anionically polymerized impact polystyrene which is characterized in that it has a melt volume flow rate MVR of at least 8 cm³/10 min which is measured in accordance with EN ISO 1133 at a test temperature of 200 °C and with a nominal load of 5 kg.(57) Zusammenfassung: Anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Schmelze-Volumenflussrate MVR, gemessen nach EN ISO 1133 bei 200 °C Prüftemperatur und 5 kg Nennlast, von mindestens 8 cm³/10 min aufweist.

WO 2004/031252 A2

Anionisch polymerisiertes schlagzähes Polystyrol mit guter Fließfähigkeit

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol mit guter Fließfähigkeit, sowie thermoplastische Formmassen enthaltend dieses Polystyrol. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des genannten Polystyrols, eine Initiatorzusammensetzung für die anionische Polymerisation und deren Verwendung zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol, weiterhin die Verwendung des schlagzähem Polystyrols oder der thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen, und schließlich die genannten Formkörper, Folien, Fasern und Schäume.

Zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol sind verschiedene kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren in Lösung oder Suspension bekannt, wie in Ullmanns Enzyklopädie, Vol. A21, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1992, Seiten 615-625, beschrieben. Bei diesen Verfahren wird ein Kautschuk, üblicherweise Polybutadien, in monomerem Styrol gelöst und das Styrol durch thermische oder peroxidische Initiation radikalisch polymerisiert, d.h. die Polymerisation verläuft über freie Radikale. Als peroxidische Initiatoren eignen sich z.B. Alkyl- oder Acylperoxide, Hydroperoxide, Perester oder Peroxycarbonate. Neben der Homopolymerisation von Styrol findet auch eine Pfropfpolymerisation von Styrol auf Polybutadien statt. Durch die Bildung von Polystyrol und die gleichzeitige Abnahme des monomeren Styrol findet eine "Phaseninversion" statt. Morphologie, Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung der dispersen Kautschukteilchen bestimmen die Eigenschaften des schlagzähem Polystyrols. Sie hängen von verschiedenen Verfahrensparametern, wie Viskosität der Kautschuklösung und Scherkräfte beim Rühren, ab.

Von der vorstehend beschriebenen radikalischen Polymerisation grundlegend verschieden ist die anionische Polymerisation zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol. Bei der anionischen Polymerisation werden in der Regel Metallorganylverbindungen als Initiatoren eingesetzt, etwa Lithiumorganyle wie Butyllithium. Die Polymerisation verläuft über negativ geladene Zentren, beispielsweise über Carbonionen.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsmechanismen bei der radikalischen und der anionischen Polymerisation von Styrol sind die von der radikalischen Herstellung von schlagzähem Polystyrol be-

kannten Verfahrensparameter nicht direkt auf die anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Kautschuken übertragbar. Beispielsweise ist die Reaktionsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation wesentlich höher als die der radikalischen, was
5 u.a. andere Reaktionstemperaturen erfordert. Außerdem kann beispielsweise nicht ausschließlich Homopolybutadien als Kautschuk eingesetzt werden, da bei der anionischen Polymerisation von Styrol keine Pfropfreaktionen auftreten; man verwendet bevorzugt Styrol-Butadien-Copolymere, z.B. Styrol-Butadien-Blockcopolymere,
10 als Kautschukphase.

Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren ist beispielsweise aus DE-A 42 35 978,
15 WO 96/18666, WO 96/18682, WO 99/40135 oder US 4 153 647 bekannt. Die erhaltenen schlagzäh modifizierten Produkte weisen gegenüber den durch radikalische Polymerisation erhaltenen Produkten geringere Restmonomeren- und Oligomergehalte auf.

20 In der WO 98/07766 wird die kontinuierliche Herstellung von schlagzäh modifizierten Formmassen unter Verwendung von Styrol-Butadien-Kautschuken beschrieben. Die Kautschuke wurden unter Verwendung von retardierend wirkenden Zusätzen, wie Erdalkalimetall-, Zink- und Aluminiumalkylen in Styrol als Lösungsmittel
25 anionisch polymerisiert.

Die WO 99/67308 beschreibt anionisch polymerisiertes, schlagzäh Polystyrol mit hoher Steifigkeit und Zähigkeit.

30 Die WO 01/85816 offenbart anionisch polymerisiertes, schlagzäh Polystyrol mit spezieller Kautschukmorphologie.

Die vorstehend beschriebenen, anionisch polymerisierten schlagzäh Polystyrole haben ein Eigenschaftsprofil, das für die Verarbeitung im Spritzgußverfahren nicht optimal ist. Insbesondere
35 ist ihre Fließfähigkeit, messbar als Schmelze-Volumenfließrate (MVR = melt volume ratio) für den Spritzguß mit MVR kleiner 7 cm³/10 min bei 200°C nicht optimal. Bei der Spritzgußfertigung von Bauteilen, z.B. Gehäuse für Elektronik- und Computergehäuse, und
40 Möbelteilen sowie Haushaltswaren, ist eine hohe Fließfähigkeit erwünscht, da sie kurze Zykluszeiten und damit eine hohe Produktivität ermöglicht. Außerdem sollen die spritzgegossenen Formteile gute mechanische Eigenschaften (Zähigkeit) und eine optisch einwandfreie Oberfläche mit hohem Glanz aufweisen.

- Schlagzähes Polystyrol mit besseren Spritzgußeigenschaften, also besserer Fließfähigkeit (höherem MVR) lässt sich durch radikalische Polymerisation herstellen. So wird in der WO 00/32662 ein radikalisch polymerisiertes schlagzähes Polystyrol mit einer
- 5 Schmelze-Volumenfließrate von 8 bis 12 cm³/10 min und einer Charpy-Kerbschlagzähigkeit von 16 bis 20 kJ/m², beschrieben. Jedoch wird dieser Vorteil erkaufte mit den bereits erwähnten, nachteiligen höheren Restmonomer- und Oligomergehalten.
- 10 Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuweichen. Insbesondere bestand die Aufgabe, ein schlagzähes Polystyrol bereitzustellen, dass sowohl geringe Gehalte an Restmonomeren und Oligomeren aufweist, als auch gute Spritzgußeigenschaften hat. Insbesondere sollte ein schlagzähes Polystyrol mit hoher Fließ-
- 15 fähigkeit gefunden werden. Außerdem sollte ein Verfahren zu dessen Herstellung gefunden werden.
- Demgemäß wurde ein anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Schmelze-Volumen-
- 20 fließrate MVR, gemessen nach EN ISO 1133 bei 200°C Prüftemperatur und 5 kg Nennlast, von mindestens 8 cm³/10 min aufweist, gefunden.
- Weiterhin wurden die eingangs genannten thermoplastischen Formmassen, Verfahren, Initiatorzusammensetzungen und Verwendungen
- 25 gefunden, sowie die dort genannten Formkörper, Folien, Fasern und Schäume. Nähere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.
- Unter der Norm EN ISO 1133 ist die Deutsche Norm DIN EN 1133:1999
- 30 (Februar 2002) zu verstehen. Die Parameter Prüftemperatur 200°C und Nennlast 5 kg werden in dieser Norm auch als "Prüfbedingung H" bezeichnet, siehe Tabelle A.1 auf Seite 11 der Norm.
- Erfindungsgemäß beträgt die Schmelze-Volumenfließrate MVR des
- 35 schlagzähen Polystyrols, gemessen nach EN ISO 1133 bei 200°C Prüftemperatur und 5 kg Belastung, mindestens 8 cm³/10 min. Bevorzugt liegt sie im Bereich von 8 bis 20 cm³/10 min, insbesondere von 8 bis 18 cm³/10 min.
- 40 In einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform weist das schlagzähe Polystyrol einen hohen Glanz auf. Insbesondere weist ein Probekörper, der bei 240°C Massetemperatur durch Spritzguß hergestellt wurde, einen Glanz von mindestens 25 % auf, gemessen nach DIN 67530 als 20°-Reflektometerwert.

Unter DIN 67530 ist die Deutsche Norm DIN 67530 (Januar 1982) zu verstehen.

Ein bei 260°C Massetemperatur hergestellter Probekörper weist
5 bevorzugt einen Glanz von mindestens 30 % auf, und ein bei 280°C Massetemperatur hergestellter Probekörper weist bevorzugt einen Glanz von mindestens 35 % auf (Herstellung des Probekörpers und Messung ansonsten wie zuvor beschrieben).

10 In einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform hat das erfindungsgemäße Polystyrol eine hohe Schlagzähigkeit. Insbesondere weist ein nach EN ISO 3167 hergestellter Probekörper eine Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_K von mindestens 8 kJ/m² auf, gemessen nach EN ISO 179/1eA mit gefräster Kerbe bei 23°C.

15

Unter EN ISO 3167 ist die Deutsche Norm DN EN ISO 3167:1996 (März 1997) zu verstehen. Unter EN ISO 179/1eA ist die Deutsche Norm DIN EN 179:1996 (März 1997) zu verstehen, wobei der Zusatz "1eA" bedeutet: Prüfkörpertyp 1, Schlagrichtung e (= schmalseitig), Kerbart A (= V-förmige Kerbe). Siehe Tabelle 2 auf Seite 5,
20 Tabelle 3 auf Seite 6 sowie Seite 8 oben und Bild 4 auf Seite 9 der EN ISO 179.

In weiteren, bevorzugten Ausführungsformen hat das erfindungsgemäße Polystyrol mindestens eine der folgenden mechanischen bzw.
25 thermischen Eigenschaften:

- Elastizitätsmodul E, bestimmt im Zugversuch nach EN ISO 527 (Deutsche Normen DIN EN ISO 527-1:1996 (April 1996) und
30 DIN EN ISO 527-2:1996 (Juli 1996)), bei 23°C, von mindestens 1800 MPa
- Streckspannung σ_s , bestimmt im Zugversuch nach EN ISO 527 (wie vor) bei 23°C, von mindestens 25 MPa
- 35 - Bruchspannung σ_R , bestimmt im Zugversuch nach EN ISO 527 (wie vor) bei 23°C, von mindestens 18 MPa
- Durchstoßarbeit W_{ges} , bestimmt im Durchstoßversuch nach
40 EN ISO 6603-2 (Deutsche Norm DIN EN ISO 6603-2:1996 (Februar 1997)) bei 23°C und Probekörperherstellung bei
 - a) 200°C Massetemperatur von mindestens 5 kJ/m²
 - b) 230°C Massetemperatur von mindestens 6 kJ/m²
 - c) 260°C Massetemperatur von mindestens 12 kJ/m²

45

5

- Wärmeformbeständigkeit, bestimmt als Vicat-Erweichungstemperatur VST, Verfahren B50 (Kraft 50 N, Heizrate 50°C/h) nach EN ISO 306 (Deutsche Norm DIN EN ISO 306:1996 (Januar 1997)), von mindestens 87°C.

5

Das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol stellt man durch anionische Polymerisation her, insbesondere durch anionische Polymerisation von monomerem Styrol in Gegenwart eines Kautschuks. Unter Kautschuk sollen Polymere mit einer Glasübergangstemperatur T_g (bestimmt mit Differential Scanning Calorimetry, DSC) von 0°C oder darunter verstanden werden. Als Kautschuke sind solche auf Basis von Butadien oder anderen kautschukbildenden Monomeren geeignet, beispielsweise Polybutadien (weniger bevorzugt) oder Butadien-Styrol-Copolymere (bevorzugt). Besonders bevorzugt verwendet man Styrol-Butadien-Blockcopolymere.

Man erhält in jedem Fall eine Polystyrol-Hartmatrix, in der eine Kautschukphase dispergiert ist.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines Styrol-Butadien-Blockcopolymeren herstellen, wobei man ein Alkalimetallorganyl als anionischen Polymerisationsinitiator und ein Aluminiumorganyl, Magnesiumorganyl oder Zinkorganyl als Retarder, verwendet.

Die Styrol-Butadien-Blockcopolymere können z.B. lineare Zweiblock-Copolymere S-B oder Dreiblock-Copolymere S-B-S bzw. B-S-B sein (S = Styrolblock, B = Butadienblock), wie man sie durch anionische Polymerisation in an sich bekannter Weise erhält. Die Blockstruktur entsteht im wesentlichen dadurch, daß man zunächst Styrol alleine anionisch polymerisiert, wodurch ein Styrolblock entsteht. Nach Verbrauch der Styrolmonomere wechselt man das Monomere, indem man monomeres Butadien zufügt und anionisch zu einem Butadienblock polymerisiert (sog. sequentielle Polymerisation). Das erhaltene Zweiblockpolymere S-B kann durch erneuten Monomerenwechsel auf Styrol zu einem Dreiblockpolymeren S-B-S polymerisiert werden, falls gewünscht. Entsprechendes gilt sinngemäß für Dreiblockcopolymere B-S-B.

40

Insbesondere bei Verwendung von S-B-S-Dreiblockcopolymeren als Kautschuk weist das erfindungsgemäße schlagzähe anionische Polystyrol bessere mechanische Eigenschaften auf als ein radikalisch hergestelltes schlagzähes Polystyrol.

45

Bei den Dreiblockcopolymeren können die beiden Styrol-Blöcke gleich groß (gleiches Molekulargewicht, also symmetrischer Aufbau S_1-B-S_1) oder verschieden groß (unterschiedliches Molekulargewicht also asymmetrischer Aufbau S_1-B-S_2) sein. Gleiches gilt sinngemäß
5 für die beiden Butadien-Blöcke der Blockcopolymeren $B-S-B$. Selbstverständlich sind auch Blockabfolgen $S-S-B$ bzw. S_1-S_2-B , oder $S-B-B$ bzw. $S-B_1-B_2$, möglich. Vorstehend stehen die Indices für die Blockgrößen (Blocklängen bzw. Molekulargewichte). Die Blockgrößen hängen beispielsweise ab von den verwendeten Monomermengen und
10 den Polymerisationsbedingungen.

Anstelle der kautschukelastischen "weichen" Butadienblöcke B oder zusätzlich zu den Blöcken B können auch Blöcke B/S stehen. Sie sind ebenfalls weich und enthalten Butadien und Styrol,
15 beispielsweise statistisch verteilt oder mit tapered-Struktur (tapered = Gradient von Styrol-reich nach Styrol-arm oder umgekehrt). Falls das Blockcopolymer mehrere B/S-Blöcke enthält, können die Absolutmengen, und die relativen Anteile, an Styrol und Butadien in den einzelnen B/S-Blöcken gleich oder verschieden
20 sein, ergebend unterschiedliche Blöcke $(B/S)_1$, $(B/S)_2$, etc.

Als Styrol-Butadien-Blockcopolymeren sind auch Vier- und Polyblockcopolymeren geeignet.

25 Die genannten Blockcopolymeren können eine vorstehend beschriebene lineare Struktur aufweisen. Jedoch sind auch verzweigte oder sternförmige Strukturen möglich und für manche Anwendungen bevorzugt. Verzweigte Blockcopolymeren erhält man in bekannter Weise, z.B. durch Pfropfreaktionen von polymeren "Seitenästen" auf eine
30 Polymer-Hauptkette.

Sternförmige Blockcopolymeren sind z.B. durch Umsetzung der lebenden anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kopplungsmittel gebildet. Solche Kopplungsmittel werden etwa in
35 den US-PS 3 985 830, 3 280 084, 3 637 554 und 4 091 053 beschrieben. Bevorzugt sind epoxidierte Glyceride (z. B. epoxidiertes Leinsamenöl oder Sojaöl), Siliciumhalogenide wie $SiCl_4$, oder auch Divinylbenzol, außerdem polyfunktionelle Aldehyde, Ketone, Ester, Anhydride oder Epoxide. Speziell für die Dimerisierung eignen
40 sich auch Dichlordialkylsilane, Dialdehyde wie Terephthalaldehyd und Ester wie Ethylformiat. Durch Kopplung gleicher oder verschiedener Polymerketten kann man symmetrische oder asymmetrische Sternstrukturen herstellen, d.h. die einzelnen Sternäste können gleich oder verschieden sein, insbesondere verschiedene Blöcke S,
45 B, B/S bzw. unterschiedliche Blockabfolgen enthalten. Weitere

Einzelheiten zu sternförmigen Blockcopolymeren sind beispielsweise der WO-A 00/58380 zu entnehmen.

Die vorstehend gebrauchten Monomerbezeichnungen Styrol bzw.

- 5 Butadien stehen beispielhaft auch für andere Vinylaromaten bzw. Diene.

Besonders bevorzugt verwendet man als Kautschuk zur Herstellung des erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrols ein asymmetrisches

- 10 Styrol-Butadien-Styrol Dreiblockcopolymer S_1 -B- S_2 , wobei S_1 einen Styrolblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 5000 bis 100000 g/mol, bevorzugt 10000 bis 40000 g/mol, B einen Butadienblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 12000 bis 500000 g/mol, bevorzugt 70000
15 bis 250000 g/mol und S_2 einen Styrolblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 30000 bis 300000 g/mol, bevorzugt 50000 bis 200000 g/mol bedeuten.

Der Restbutadiengehalt der verwendeten Styrol-Butadien-Block-

- 20 copolymeren und des Homopolybutadiens im Butadienblock sollte unter 200 ppm, bevorzugt unter 50 ppm, insbesondere unter 5 ppm liegen.

Der Kautschukgehalt, bezogen auf das erfindungsgemäße schlagzähe

- 25 Polystyrol beträgt zweckmäßigerweise 5 bis 35, bevorzugt 14 bis 27 und insbesondere 18 bis 23 Gew.-%.

Wie erwähnt, werden als Kautschuke bevorzugt Butadien-Styrol-Copolymere verwendet. In diesem Fall - wenn also der Kautschuk

- 30 neben Butadien auch Styrol und/oder ein anderes Comonomer enthält - ist der Butadiengehalt des erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrols naturgemäß geringer als der Kautschukgehalt.

Bevorzugt beträgt der Butadiengehalt (unabhängig von verwendeten

- 35 Kautschuk) 2 bis 25, insbesondere 8 bis 16 und besonders bevorzugt 11 bis 13 Gew.-%, bezogen auf das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol.

Der Umsatz, bezogen auf Styrol der Hartmatrix beträgt in der

- 40 Regel über 90 %, bevorzugt über 99 %. Das Verfahren kann prinzipiell auch zu einem vollständigen Umsatz führen.

Anstelle von Styrol können auch andere vinylaromatischen Monomeren für die Polymerisation der Hartmatrix und/oder der Styrol-

- 45 blöcke in den Blockcopolymeren, verwendet werden. Beispielsweise eignen sich auch Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol, 1,2-Diphenylethylen oder

1,1-Diphenylethylen oder Mischungen. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

Anstelle von Butadien können die Kautschuke auch andere Diene, 5 beispielsweise 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethyl-butadien, Isopren oder Mischungen davon, enthalten.

Üblicherweise werden als anionische Polymerisationsinitiatoren Alkalimetallorganyle, insbesondere mono-, bi- oder multifunktionellen Alkalimetallalkyle, -aryle oder -aralkyle eingesetzt. 10 Zweckmäßigerweise werden lithiumorganische Verbindungen eingesetzt wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethylendi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryllithium oder die multifunktionellen 15 Verbindungen 1,4-Dilithiobutan, 1,4-dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Bevorzugt verwendet man sec.-Butyllithium.

Die benötigte Menge an Alkalimetallorganyl richtet sich nach dem gewünschten Molekulargewicht, der Art und Menge der weiteren eingesetzten Metallorganyle sowie der Polymerisationstemperatur. In 20 der Regel liegt sie im Bereich von 0,002 bis 5 Molprozent bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge.

Die Polymerisation kann in Abwesenheit oder in Gegenwart eines 25 Lösungsmittels durchgeführt werden. Die Polymerisation erfolgt zweckmäßigerweise in einem aliphatischen, isocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cumol, Hexan, Heptan, Octan oder Cyclohexan. Bevorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt 30 oberhalb 95°C verwendet. Besonders bevorzugt wird Toluol verwendet.

Zur Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit können polymerisationsgeschwindigkeitsvermindernde Zusätze, sogenannte Retarder 35 wie in WO 98/07766 beschrieben, zugegeben werden. Als Retarder eignen sich beispielsweise Metallorganyle eines Elementes der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems. Beispielsweise können die Organyle der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg verwendet 40 werden.

Bevorzugt verwendet man Aluminiumorganyle, Magnesiumorganyle oder Zinkorganyle, bzw. deren Mischungen, als Retarder.

45 Als Organyle werden die metallorganischen Verbindungen der genannten Elemente mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff σ -Bindung verstanden, insbesondere die Alkyl- oder Arylverbindungen.

Daneben können die Metallorganyle noch Wasserstoff, Halogen oder über Heteroatome gebundene organische Reste, wie Alkoholate oder Phenolate, am Metall enthalten. Letztere sind beispielsweise durch ganze oder teilweise Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse 5 erhältlich. Es können auch Mischungen verschiedener Metallorganyle verwendet werden.

Als Aluminiumorganyle können solche der Formel R_3Al verwendet werden, wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, 10 Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl bedeuten. Bevorzugte Aluminiumorganyle sind die Aluminiumtrialkyle wie Triethylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tri-n-hexylaluminium. Besonders bevorzugt wird Triisobutylaluminium (TIBA) eingesetzt. Als Aluminiumorganyle 15 können auch solche verwendet werden, die durch teilweise oder vollständige Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse oder Oxidation von Alkyl- oder Arylaluminiumverbindungen entstehen. Beispiele sind Diethylaluminium-ethoxid, Diisobutylaluminium-ethoxid, Diisobutyl-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)aluminium 20 (CAS-Nr. 56252-56-3), Methylaluminoxan, isobutyliertes Methylaluminoxan, Isobutylaluminoxan, Tetraisobutyldialuminoxan oder Bis(diisobutyl)aluminiumoxid.

Geeignete Magnesiumorganyle sind solche der Formel R_2Mg , wobei die 25 Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl bedeuten. Bevorzugt werden Dialkylmagnesiumverbindungen, insbesondere die als Handelsprodukte verfügbaren Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- oder Octylverbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt wird das in Kohlenwasserstoffen 30 lösliche (n-Butyl)(s-butyl)magnesium eingesetzt.

Als Zinkorganyle können solche der Formel R_2Zn verwendet werden, wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl bedeuten. Bevorzugte Zinkorganyle 35 sind Dialkylzinkverbindungen, insbesondere mit Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl oder Octyl als Alkylrest. Besonders bevorzugt ist Diethylzink.

Es versteht sich, dass auch mehrere verschiedene Alkalimetallorganyle, bzw. Aluminium-, Magnesium- oder Zinkorganyle, verwendet 40 werden können.

Die benötigte Menge an Alkalimetallorganyl richtet sich u.a. nach dem gewünschten Molekulargewicht (Molmasse) des Polymeren, das 45 hergestellt werden soll, nach Art und Menge der verwendeten Aluminiumorganyle, Magnesiumorganyle bzw. Zinkorganyle und nach der Polymerisationstemperatur. In der Regel verwendet man

10

0,0001 bis 10, bevorzugt 0,001 bis 1 und besonders-bevorzugt 0,01 bis 0,2 Mol-% Alkalimetallorganyl, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

- 5 Die benötigte Menge an Aluminiumorganyl, Magnesiumorganyl bzw. Zinkorganyl richtet sich u.a. nach Art und Menge der verwendeten Alkalimetallorganyle, und nach der Polymerisationstemperatur. Üblicherweise verwendet man 0,0001 bis 10, bevorzugt 0,001 bis 1 und besondere 0,01 bis 0,2 Mol-% Aluminium-, Magnesium- bzw.
- 10 Zinkorganyl, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Das molare Verhältnis von Alkalimetallorganyl (Initiator) zu Aluminiumorganyl, Magnesiumorganyl bzw. Zinkorganyl (Retarder) kann

15 in weiten Grenzen variieren. Es richtet sich z.B. nach der gewünschten Retardierungswirkung, der Polymerisationstemperatur, der Art und Menge (Konzentration) der eingesetzten Monomeren, und dem gewünschten Molekulargewicht des Polymeren.

- 20 Besonders bevorzugt nimmt man die anionische Polymerisation des Styrols in Gegenwart des Kautschuks (insbesondere des Styrol-Butadien-Blockcopolymeren) in Gegenwart einer Initiatorzusammensetzung vor, die durch Vermischen des Alkalimetallorganyls (insbesondere des Lithiumorganyls) mit Styrol, und anschließende Zugabe des Aluminiumorganyls, Magnesiumorganyls oder Zinkorganyls,
- 25 erhältlich ist.

Insbesondere kann man die anionische Polymerisation in Gegenwart einer Initiatorzusammensetzung vornehmen, die durch Vermischen

30 von sec.-Butyllithium und Styrol und anschließende Zugabe von Triisobutylaluminium (TIBA), erhältlich ist.

Diese Verfahren sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

- 35 Es besteht die Vorstellung, dass sich aus Styrol und dem Alkalimetallorganyl eine oligomere Polystyrol-Alkalimetall-Verbindung aus Polystyrylanion und Alkalimetallkation bildet und die Polymerisation am Polystyrylanion abläuft. Aus Styrol und Lithiumorganyl bildet sich demnach vermutlich eine Verbindung [Poly-
- 40 styryl][⊖]Li[⊕].

Besonders bevorzugt wählt man die Mengen an Lithiumorganyl und Aluminiumorganyl derart, dass das molare Verhältnis Al/Li im Bereich 0,01:1 bis 5:1, bevorzugt 0,5:1 bis 1:1, insbesondere

45 etwa 0,95:1 beträgt. Gleiches gilt sinngemäß für andere Alkalimetalle als Li.

11

Die genannten Mengen bzw. Mengenverhältnisse an Initiatoren und Retardern verstehen sich als diejenigen Mengen, die bei der Polymerisation des Styrols in Gegenwart des Kautschuks verwendet werden und berücksichtigen nicht eventuell im Kautschuk bereits
5 enthaltene Initiatoren bzw. Retarder (z.B. falls der Kautschuk ebenfalls durch anionische Polymerisation hergestellt wurde).

Die Herstellung der Initiatorzusammensetzung erfolgt bevorzugt unter Mitverwendung eines Lösungs- bzw. Suspendierungsmittels (je
10 nach der Löslichkeit des Alkalimetallorganyls bzw. des Al, Mg- bzw. Zn-organyls, nachfolgend zusammenfassend als Lösungsmittel bezeichnet). Als Lösungsmittel eignen sich insbesondere inerte Kohlenwasserstoffe, genauer aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie etwa Cyclohexan, Methylcyclo-
15 hexan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Dekalin oder Paraffinöl, oder deren Gemische. Toluol ist besonders bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man das Aluminiumorga-
20 nyl, Magnesiumorganyl bzw. Zinkorganyl gelöst in einem inerten Kohlenwasserstoff, z.B. Toluol, ein.

Das Vermischen von Alkalimetallorganyl und Styrol erfolgt üblicherweise unter Rühren bei 0 bis 80°C, insbesondere 20
25 bis 50°C, besonders bevorzugt 20 bis 30°C, wozu erforderlichenfalls gekühlt werden muss. Bevorzugt gibt man das Aluminium-, Magnesium- bzw. Zinkorganyl erst nach einer gewissen Wartezeit zu der so erhaltenen Mischung: beispielsweise 5 bis 120 min, bevorzugt 10 bis 30 min, nach dem Vermischen von Styrol und Alkalime-
30 tallorganyl.

Man kann die Initiatorzusammensetzung nach der Zugabe des Al-, Mg- bzw. Zn-organyls eine gewisse Zeit reifen (altern) lassen.

35 Die Reifung oder Alterung der frisch hergestellten Initiatorzusammensetzung kann in manchen Fällen vorteilhaft sein für den reproduzierbaren Einsatz in der anionischen Polymerisation. Versuche haben gezeigt, daß Initiatorbestandteile, die getrennt voneinander verwendet oder nur kurz vor der Polymerisationsinitie-
40 rung vermischt werden, in manchen Fällen weniger gut reproduzierbare Polymerisationsbedingungen und Polymereigenschaften hervorrufen. Der beobachtete Alterungsprozess ist vermutlich auf eine Komplexbildung der Metallverbindungen zurückzuführen, die langsamer als der Mischungsvorgang abläuft.

12

Für die oben angegebenen Konzentrations- und Temperaturbereich reicht in der Regel eine Reifungszeit von etwa 2 Minuten aus. Bevorzugt läßt man die homogene Mischung mindestens 5 Minuten, insbesondere mindestens 20 Minuten reifen. Es ist in der Regel
5 aber auch nicht abträglich, wenn man die homogene Mischung mehrere Stunden, z.B. 1 bis 480 Stunden reifen läßt.

- Die Mischung der Initiator Komponenten kann in jedem Mischaggregat durchgeführt werden, vorzugsweise in solchen, die mit Inertgas
10 beaufschlagt werden können. Beispielsweise eignen sich Rührreaktoren mit Ankerrührer oder Schüttelbehälter. Für die kontinuierliche Herstellung eignen sich besonders beheizbare Rohre mit statischen Mischelementen. Der Mischvorgang ist für eine homogene Vermischung der Initiator Komponenten notwendig. Während der
15 Reifung kann aber muß nicht weitergemischt werden. Die Reifung kann auch in einem kontinuierlich durchströmten Rührkessel oder in einem Rohrabschnitt erfolgen, dessen Volumen zusammen mit der Durchströmgeschwindigkeit die Reifezeit festlegt.
- 20 Die beschriebene Initiatorzusammensetzung, erhältlich durch Vermischen des Alkalimetallorganyls (insbesondere sec.-Butyllithium) und Styrol und anschließende Zugabe des Al-, Mg- bzw. Zn-organyls (insbesondere TIBA), ist Gegenstand der Erfindung, ebenso wie die vorstehend beschriebene Verwendung dieser Initiatorzusammen-
25 setzung zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol durch anionische Polymerisation.

- Die Polymerisation des Styrols in Gegenwart des Kautschuks kann absatzweise oder kontinuierlich in Rührkesseln, Kreislaufreakto-
30 ren, Rohrreaktoren, Turmreaktoren oder Ringscheibenreaktoren polymerisiert werden, wie in WO 97/07766 beschrieben. Bevorzugt wird die Polymerisation kontinuierlich in einer Reaktorordnung aus mindestens einem rückvermischenden (z.B. Rührkessel) und mindestens einem nicht rückvermischenden Reaktor (z.B. Turmreaktor)
35 durchgeführt.

- Nach Beendigung der Polymerisation des Styrols wird bevorzugt mit einer protischen Substanz, beispielsweise Alkohole, wie Isopropanol, Phenole; Wasser; oder Säuren, wie wäßrige Kohlendioxidlösung, oder Carbonsäuren wie Ethylhexansäure, abgebrochen.
40

- Der Gehalt an Styrolmonomeren im erfindungsgemäßen schlagzähem Polystyrol beträgt in der Regel maximal 50 ppm, vorzugsweise maximal 10 ppm, und der Gehalt an Styroldimeren- und Styroltrimeren
45 maximal 500 ppm, vorzugsweise maximal 200 ppm, besonders bevor-

zugt weniger als 100 ppm. Der Gehalt an Ethylbenzol im schlagzähen Polystyrol liegt bevorzugt unter 5 ppm.

Es kann zweckmäßig sein, durch entsprechende Temperaturführung und/oder durch Zusatz von Peroxiden, insbesondere solche mit hoher Zerfallstemperatur wie beispielsweise Dicumylperoxid, eine Vernetzung der Kautschukpartikel zu erreichen. Die Peroxide werden hierbei nach Beendigung der Polymerisation und gegebenenfalls Zugabe des Kettenabbruchmittels und vor der Entgasung zugegeben. Bevorzugt erfolgt jedoch nach der Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 300°C eine thermische Vernetzung der Weichphase.

Das erfindungsgemäße, schlagzähe Polystyrol kann als solches verwendet werden. Es kann jedoch auch mit anderen thermoplastischen Polymeren abgemischt werden, z.B. mit anderen Polystyrolen, insbesondere Polystyrolen mit geringem Molekulargewicht.

Gegenstand der Erfindung sind daher weiterhin thermoplastische Formmassen, enthaltend

- a) 50 bis 99,9, bevorzugt 80 bis 99,9 und insbesondere 90 bis 99 Gew.-% des vorstehend beschriebenen, anionisch polymerisierten, schlagzähen Polystyrols (A), und
- b) 0,1 bis 50, bevorzugt 0,1 bis 20 und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% eines anionisch oder radikalisch polymerisierten, kautschukfreien oder schlagzähen (kautschukhaltigen) Polystyrols (B) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in Tetrahydrofuran (THF), von maximal 20 000 g/mol.

Das Polystyrol B hat demnach ein vergleichsweise geringes Molekulargewicht, d.h. es ist niedermolekular.

Bevorzugt wird das Polystyrol B durch anionische Polymerisation hergestellt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Polystyrol B kautschukfrei.

Bevorzugt beträgt das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des Polystyrols B maximal 16 000, insbesondere 6 000 bis 13 000 g/mol. Die GPC-Messung zur Bestimmung des M_n wird wie üblich mit Polystyrol-Eichstandards kalibriert.

Die Herstellung der niedermolekularen Polystyrole B ist z.B. in Uhlmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley VCH, Stichwort "Polystyrene

and Styrene Copolymers", darin insbesondere Kap. 1-2 "Polystyrene/Production", beschrieben.

Zur Erhöhung der Reißdehnung kann dem erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrol 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Mineralöl (Weißöl) bezogen auf das schlagzähe Polystyrol, zugesetzt werden.

Die Polymere können übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, z.B. Gleit- oder Entformungsmittel, Farbmittel wie z.B. Pigmente oder Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, faser- und pulverförmige Füll- oder Verstärkungsmittel oder Antistatika, sowie andere Zusatzstoffe, oder deren Mischungen.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind z.B. Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester oder -amide, Metallstearate, Montanwachse und solche auf Basis von Polyethylen und Polypropylen.

Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, Phthalocyanine, Ultramarinblau, Eisenoxide oder Ruß, sowie die Klasse der organischen Pigmente. Unter Farbstoffen sind alle Farbstoffe zu verstehen, die zur transparenten, halbtransparenten oder nichttransparenten Einfärbung von Polymeren verwendet werden können. Derartige Farbstoffe sind dem Fachmann bekannt.

Als Flammenschutzmittel können z.B. die dem Fachmann bekannten halogenhaltigen oder phosphorhaltigen Verbindungen, Magnesiumhydroxid, sowie andere gebräuchliche Verbindungen, oder deren Mischungen verwendet werden.

Geeignete Antioxidantien (Wärmestabilisatoren) sind etwa sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppe, sowie deren Mischungen. Sie sind etwa als Topanol® oder Irganox® im Handel erhältlich.

Geeignete Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung sind z.B. verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole, Benzophenone, HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), wie sie z.B. als Tinuvin® kommerziell erhältlich sind.

Als Beispiele für faserförmige bzw. pulverförmige Füllstoffe seien Kohlenstoff- oder Glasfasern in Form von Glasgeweben, Glasmaten oder Glasseidenrovings, Schnittglas, Glaskugeln sowie Wollastonit genannt, besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglich-

15

keit mit den Blendkomponenten mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen.

5

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich Ruß, amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, Mica, Bentonite, Talkum, Feldspat oder insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit und Kaolin.

10

Geeignete Antistatika sind beispielsweise Aminderivate wie N,N-is(hydroxyalkyl)alkylamine oder -alkylenamine, Polyethylen-glykolether oder Glycerinmono- und -distearate, sowie deren Mischungen.

15

Die einzelnen Zusatzstoffe werden in den jeweils üblichen Mengen verwendet, so daß sich nähere Angaben hierzu erübrigen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrole

20 bzw. thermoplastischen Formmassen kann nach an sich bekannten Mischverfahren erfolgen, beispielsweise unter Aufschmelzen in einem Extruder, Banbury-Mischer, Kneter, Walzenstuhl oder Kalandr. Die Komponenten können jedoch auch "kalt" vermischt werden und das pulvrige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst
25 bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

Aus den schlagzähen Polystyrolen bzw. thermoplastischen Formmassen lassen sich Formkörper (auch Halbzeuge, Folien, Filme und Schäume) aller Art herstellen.

30

Gegenstand der Erfindungen sind demnach auch die Verwendung der erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrole bzw. thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen, sowie die aus den schlagzähen Polystyrolen bzw. thermo-
35 plastischen Formmassen erhältlichen Formkörper, Folien, Fasern und Schäume.

Die erfindungsgemäßen Polymere zeichnen sich durch einen geringen Gehalt an Restmonomeren bzw. -oligomeren aus. Dieser Vorteil

40 fällt insbesondere bei styrolhaltigen Polymeren ins Gewicht, weil der geringe Gehalt an Styrol-Restmonomeren und Styrol-Oligomeren eine nachträgliche Entgasung - z.B. auf einem Entgasungsextruder, verbunden mit höheren Kosten und nachteiliger thermischer Schädigung des Polymeren (Depolymerisation) - überflüssig macht.

45

Die erfindungsgemäße Polymere zeichnen sich außerdem durch gute Spritzgußeigenschaften aus, insbesondere durch hohe Fließfähigkeiten. Außerdem weisen die daraus erhältlichen Formkörper einen hohen Glanz und gute mechanische und thermische Eigenschaften 5 auf, insbesondere hohe Charpy-Kerbschlagzähigkeiten, hohe Elastizitätsmodule, Streckspannungen, Bruchspannungen und Durchstoßarbeiten, sowie eine gute Vicat-Wärmeformbeständigkeit.

Insbesondere ist der Glanz des erfindungsgemäßen anionischen 10 Polystyrols - bei gleich gutem Spritzgußverhalten - besser als der Glanz von radikalisch hergestelltem Polystyrol. Außerdem sind, insbesondere wenn sofern als Kautschukkomponente die erwähnten Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymere verwendet worden, auch die mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen 15 Polystyrols denen des radikalischen Polystyrols überlegen.

Beispiele:

Es wurden folgende Verbindungen verwendet, wobei "gereinigt" be- 20 deutet, dass mit Aluminoxan gereinigt und getrocknet wurde:

- Styrol, gereinigt, von BASF,
- Butadien, gereinigt, von BASF,
- sec.-Butyllithium als 12 gew.-%ige Lösung in Cyclohexan, 25 fertige Lösung von Fa. Chemmetall,
- Triisobutylaluminium als 20 gew.-%ige Lösung in Toluol, fertige Lösung von Fa. Crompton,
- Cyclohexan, gereinigt, von BASF,
- Toluol, gereinigt, von BASF.

30

1. Herstellung der Initiatorzusammensetzung

Bei 25°C wurden in einem 15 l-Rührkessel 5210 g Toluol vorgelegt und unter Rühren 500 g Styrol und 518 g der 12 gew.-%igen Lösung 35 von sec.-Butyllithium in Cyclohexan zugegeben. Nach 15 min gab man 913 g der 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in Toluol hinzu und kühlte die Mischung auf 40°C.

2. Herstellung des Kautschuks K1 : Butadien-Styrol- 40 Zweiblockcopolymer 120/95

In einem 2 m³ fassenden Rührkessel wurden 473 l Toluol vorgelegt und auf 45 °C temperiert. Es wurden 358 g der 12 gew.-%igen Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan zugefügt. Danach gab man nach- 45 einander die folgenden Monomerportionen M1 bis M5 hinzu, wobei die nächste Portion erst hinzugefügt wurde, nachdem mittels Siedekühlung die zwischenzeitlich angestiegene Reaktorinnen-

17

temperatur wieder auf 45 bis 55 °C abgesunken war: -M1, 24 kg Butadien; M2, 20 kg Butadien; M3, 16 kg Butadien; M4, 13 kg Butadien; M5, 57,4 kg Styrol. Die vorstehende Styrolportion M5 wurde zugegeben, als die Reaktorinnentemperatur um 10 °C über der
5 Temperatur vor der letzten Butadienzugabe M4 lag. Schließlich wurde die Reaktion durch Zugabe von 10,9 g Wasser abgebrochen. Die Reaktionsmischung hatte einen Feststoffgehalt von 25 Gew.-% und wurde durch Zugabe von 293 kg Styrol auf 16 Gew.-% Feststoffgehalt verdünnt. Die Kautschuklösung enthielt demnach 16 Gew.-%
10 Kautschuk, 49 Gew.-% Toluol und 35 Gew.-% Styrol.

Das Blockcopolymere besaß nach GPC-Analyse (Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran, Kalibration mit Polystyrol- bzw. Polybutadienstandards) eine monomodale Verteilung. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm.
15

Die Molekulargewichte (Blocklängen) betrugen: Butadienblock 120000, Styrolblock 95000, ermittelt per GPC wie vorstehend beschrieben. Der Butadiengehalt betrug 21,5 Gew.-%.

20

3. Herstellung der Kautschuke K2 und K3: Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymer 11/155/85 und 10/110/80, abweichende Zahlenangaben für K3 in Klammern

25 In einem 2 m³ fassenden Rührkessel wurden 473 l Toluol vorgelegt und auf 45 °C temperiert. Es wurden 330 g (336 g) der 12 gew.-%igen Lösung von sec-Butyllithium in Cyclohexan zugefügt. Danach gab man nacheinander die folgenden Monomerportionen M1 bis M6 hinzu, wobei die nächste Portion erst hinzugefügt wurde, nachdem
30 mittels Siedekühlung die zwischenzeitlich angestiegene Reaktorinnentemperatur wieder auf 45 bis 55 °C abgesunken war: M1, 7,2 kg (8,5 kg) Styrol; M2, 25 kg (22 kg) Butadien; M3, 21 kg (18 kg) Butadien; M4, 16 kg (15 kg) Butadien; M5, 15 kg (13 kg) Butadien; M6, 45,7 kg (53,7 kg) Styrol. Die vorstehende Styrolportion M6
35 wurde zugegeben, als die Reaktorinnentemperatur um 10 °C über der Temperatur vor der letzten Butadienzugabe M5 lag. Schließlich wurde die Reaktion durch Zugabe von 10,6 g Wasser abgebrochen. Die Reaktionsmischung hatte einen Feststoffgehalt von 25 Gew.-% und wurde durch Zugabe von 293 kg Styrol auf 16 Gew.-% Feststoff-
40 gehalt verdünnt. Die Kautschuklösung enthielt demnach jeweils 16 Gew.-% Kautschuk, 49 Gew.-% Toluol und 35 Gew.-% Styrol.

Das Blockcopolymere besaß nach GPC-Analyse (Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran, Kalibration mit Polystyrol- bzw.
45 Polybutadienstandards) eine monomodale Verteilung. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm.

Die Molekulargewichte (Blocklängen) betrugen für K2: erster Styrolblock 11000, Butadienblock 155000, zweiter Styrolblock 85000, und für K3: erster Styrolblock 10000, Butadienblock 110000, zweiter Styrolblock 80000, ermittelt per GPC wie vorstehend beschrieben. Der Butadiengehalt betrug 19,4 Gew.-% für K2 und 21,8 Gew.-% für K3.

4. Herstellung des schlagzähen Polystyrols

- 10 In der nachfolgenden allgemeinen Vorschrift stehen die Variablen A, B, C, etc. für die Parameter, die variiert wurden. Die Einzelwerte sind in Tabelle 1 angegeben. Tabelle 2 nennt die Zusammensetzung der Additivlösung.
- 15 Die Polymerisation wurde kontinuierlich in einem doppelwandigen 50 l-Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer durchgeführt. Der Reaktor war für 25 bar Absolutdruck ausgelegt sowie mit einem Wärmeträgermedium und per Siedekühlung für isotherme Reaktionsführung temperiert.
- 20 In den Rührkessel wurden unter Rühren mit 115 Upm kontinuierlich A kg/h Styrol, B kg/h der Kautschuklösung C, und D g/h der Initiatorlösung (Initiatorlösung siehe vorstehend Punkt 1) eindosiert und bei einer konstanten Reaktorinnentemperatur E gehalten. Am Ausgang des Rührkessels betrug der Umsatz 40 %. Die Reaktionsmischung wurde in einem gerührten 29 l-Turmreaktor gefördert, der mit zwei gleichgroßen Heizzonen (erste Zone 110°C, zweite Zone 160°C Innentemperatur) versehen war. Der Austrag des Turmreaktors wurde mit F g/h einer Additivlösung G versetzt, danach durch einen Mischer geführt und schließlich durch ein auf 250°C beheiztes Rohrstück geleitet. Danach wurde über ein Druckregelventil in einen bei 300°C betriebenen Teilverdampfer gefördert und in einen bei 10 mbar Absolutdruck betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Polymerschmelze wurde mit einer Förderschnecke ausge-
- 35 tragen und granuliert. Der Umsatz war quantitativ.

Tabelle 1: Einzelwerte der Variablen zur Herstellung des schlagzähen Polystyrols

Variable →	A Styrolfeed [kg/h]	B Feed Kaut- schuklösung [kg/h]	C Kautschuk- lösung	D Feed Initia- torlösung [g/h]	E Reaktor- innentemp. [°C]	F Feed Additiv- lösung [g/h]	G Additiv- lösung
Bsp. 1	2,7	13,4	K1	500	112	787	G1
Bsp. 2	2,9	13,2	K2	500	115	817	G1
Bsp. 3	2,9	13,2	K2	400	117	802	G2
Bsp. 4V	2,1	13,95	K3	380	116	752	G3
Bsp. 5	2,1	13,95	K3	500	116	767	G4

Tabelle 2: Zusammensetzung der Additivlösung G [Gew.-%]

5		G1	G2	G3	G4
	Antioxidans 1)	2	2,1	2,1	2,1
	Toluol	15	15	15	15
	2-Ethylhexansäure	9	7,5	7,9	9,8
10	Weißöl 2)	74	75,4	75	73,4

1) Es wurde Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat verwendet, im Handel erhältlich als Irganox®1076 von Ciba-Geigy.

2) Es wurde das Mineralöl Winok® 70 von Wintershall verwendet.

Zum Vergleich (Beispiel 6V) wurde ein schlagzähes Polystyrol verwendet, das durch radikalische Polymerisation hergestellt wurde.

20 Das Polystyrol wurde hergestellt wie in der WO 00/32662, Beispiel 1 auf Seite 8, Zeilen 1 bis 25 beschrieben.

5. Eigenschaften des schlagzähen Polystyrols

25 Das erhaltene schlagzähe Polystyrol wurde granuliert und getrocknet. Das Granulat wurde im Spritzguß bei einer Schmelzetemperatur von 230°C und einer Werkzeugoberflächentemperatur von 45°C (sofern nachfolgend nicht anders angegeben) zu den entsprechenden Probekörpern verarbeitet.

30

Es wurden folgende Eigenschaften bestimmt:

Wärmeformbeständigkeit Vicat B: bestimmt als Vicat-Einweichungstemperatur VST, Verfahren B50 (Kraft 50 N, Heizrate 50°C/h) nach 35 EN ISO 306, an nach EN ISO 3167 hergestellten Probekörpern.

Schmelze-Volumenfließrate MVR: bestimmt am Granulat nach EN ISO 1133 bei 200°C Prüftemperatur und 5 kg Nennlast.

40 Gelgehalt: bestimmt am Granulat wie folgt: ca. 5 g Granulat wurden 90 min unter Stickstoff bei 280 °C im Wärmeschrank nachvernetzt. Ca. 2,6 g des nachvernetzten Granulats wurden bei 25 °C mit soviel Toluol versetzt, dass die Mischung 5,74 Gew.-% Polymer enthielt. 18 g der Mischung wurden in einen ausgewogenen Zentrifugenbecher gegeben und die Probe 60 min bei 16000 Upm zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde dekantiert (Nachlaufzeit 3 45 sec) und die zurückbleibende Probe im Zentrifugenbecher 120 min

21

bei 140 °C getrocknet. Der abgekühlte Becher wurde ausgewogen. Die Polymereinwaage wurde berechnet. Es war

$$5 \quad \text{Gelgehalt} = \frac{\text{Masse der getrockneten Probe}}{\text{Einwaage der Probe vor der Quellung}} \cdot 100 \%$$

Quellungsindex: bestimmt am Granulat wie folgt: ca. 2,6 g des (nichtvernetzten) Granulats wurden in Toluol gequollen, zentrifugiert, dekantiert und getrocknet, wie bei der Messung des Gelgehalts beschrieben. Es war

$$15 \quad \text{Quellungsindex} = \frac{\text{Masse der gequollenen, dekantierten Probe}}{\text{Masse der getrockneten Probe}}$$

Viskositätszahl VZ: korrigierte VZ bestimmt nach DIN 53726 an einer 0,5 gew.-%igen Lösung des schlagzähen Polystyrols in Toluol bei 23°C.

20

Jodzahl: als Maß für den Polybutadien-Gehalt, bestimmt nach DIN 53241-1 (Mai 1995) incl. Anhang A.

Teilchengrößen d_{10} , d_{50} , d_{90} der Kautschukpartikel, bestimmt mit dem Mastersizer von Fa. Malvern Instruments. Der d_{10} -Wert gibt denjenigen Teilchendurchmesser an, bei dem 10 Gew.-% aller Teilchen einen kleineren und 90 Gew.-% einen größeren Durchmesser haben. Umgekehrt gilt für den d_{90} -Wert, daß 90 Gew.-% aller Teilchen einen kleineren und 10 Gew.-% einen größeren Durchmesser haben als derjenige Durchmesser, der dem d_{90} -Wert entspricht. Der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser d_{50} gibt denjenigen Teilchendurchmesser an, bei dem 50 Gew.-% aller Teilchen einen größeren und 50 Gew.-% einen kleineren Teilchendurchmesser aufweisen. d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Wert charakterisieren die Breite der Teilchengrößenverteilung.

Charpy-Schlagzähigkeit a_n : bestimmt nach EN ISO 179/1eU (= Prüfkörpertyp 1, Schlagrichtung e schmalseitig, ungekerbt) an nach EN ISO 3167 hergestellten Probekörpern, bei 23°C und bei -30°C.

40

Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_k : bestimmt nach EN ISO 179/1eA (= Prüfkörpertyp 1, Schlagrichtung e schmalseitig, Kerbart A V-förmig) mit gefräster Kerbe, bei 23°C und bei -30°C.

45

22

Elastizitätsmodul E , Streckspannung σ_s , Bruchspannung σ_R , Streckdehnung ε_s und nominelle Bruchdehnung ε_R : jeweils bestimmt im Zugversuch nach EN ISO 527 (DIN EN ISO 527-1 und 527-2) bei 23 °C.

- 5 Durchstoßarbeit W_{ges} : bestimmt im Durchstoßversuch nach EN ISO 6603-2 bei 23°C, wobei der Probekörper hergestellt wurde bei 200, 230 oder 260°C Schmelztemperatur (Massetemperatur).

- Glanz: bestimmt nach DIN 67530 als 20°-Reflektometerwert an einem
10 bei 240, 260 oder 280°C Schmelztemperatur (Massetemperatur) hergestellten Probekörper, mit einem Labor-Reflektometer LMG 070 von Fa. Dr. Bruno Lange bei 23 °C.

- Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) und M_n (Zahlenmittel): be-
15 stimmt mit Gelpermeationschromatographie GPC in Tetrahydrofuran, kalibriert mit Polystyrol-Eichstandards.

Restgehalt: an Styrolmonomer bzw. an Ethylbenzol, bestimmt mit Gaschromatographie.

20

Tabelle 3 fasst die Ergebnisse des schlagzähen Polystyrols zusammen.

Tabelle 3: Eigenschaften des schlagzähen Polystyrols
(nb nicht bestimmt)

25

	Beispiel	1	2	3	4V	5	6V
30	Wärmeformbeständigkeit Vicat B [°C]	91,9	90,6	90,5	91,4	87,9	89,8
	Fließrate MVR 200°C/5 kg [cm ³ /10 min]	12,2	11,4	8,4	6,5	12,3	11,6
	Gelgehalt [%]	25,8	27,9	26,5	25,7	24,0	25,9
35	Quellungsindex	3,0	10,6	10,0	2,9	3,2	12,2
	Viskositätszahl VZ [ml/g]	57,5	57,9	62,5	65,0	58,4	64,9
	Jodzahl	53,4	53,2	54,0	52,3	52,3	36,9
40	Teilchengröße [µm]						
	d ₁₀	0,28	0,37	0,51	0,37	0,37	0,83
	d ₅₀	0,45	0,78	0,91	0,66	0,69	1,67
	d ₉₀	0,74	1,73	1,78	1,15	1,42	3,10

45

	Beispiel	1	2	3	4V -	5	6V
5	Charpy-Schlagzähigkeit a_n [kJ/m ²] 23°C	39	nb	nb	123	nb	200
	-30°C	18	156	191	117	nb	93
10	Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_K [kJ/m ²] 23°C	8,2	19,1	16,3	24,4	21,7	16,2
	-30°C	2,3	2,4	2,7	2,5	2,4	3,0
15	Elastizitätsmodul E [MPa]	1968	1910	1894	1950	1901	2090
	Streckspannung σ_s [MPa]	30,5	29,1	28,3	30,8	26,9	26,9
20	Bruchspannung σ_R [MPa]	21,9	21,4	21,4	22,6	19,5	22,2
	Streckdehnung ϵ_s [%]	1,8	1,8	1,7	1,8	1,6	1,4
25	Bruchdehnung ϵ_R [%]	16	31	42	20	22	34
	Durchstoßarbeit W_{ges} [Nm], Schmelztemp. 200°C	5,7	14,5	14,9	14,8	14,4	12,6
30	230°C	6,3	17,7	20,2	17,3	18,2	11,5
	260°C	13,1	16,9	21,0	26,4	19,3	15,6
35	Glanz [%], Schmelztemp. 240°C	nb	42,8	26,1	55,4	63,8	19
	260°C	68	45,9	32,3	61,3	66,1	23
40	280°C	70	50,6	38,1	61,9	68,3	27
	Mol.gewicht [g/mol] M_n	64000	70000	76100	73500	65200	nb
45	M_w	124000	130400	151500	153200	125600	nb
	Restgehalt [ppm] Styrolmonomer	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	400
50	Ethylbenzol	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	30

Die Beispiele zeigen das ausgewogene Eigenschaftsprofil des erfindungsgemäßen, anionisch polymerisierten schlagzähen Polystyrols. Der Gehalt an Restmonomeren war gering. Insbesondere die Spritzgußeigenschaften waren ausgezeichnet aufgrund des hohen MVR.

Die aus dem erfindungsgemäßen Polystyrol hergestellten Formkörper wiesen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere gute Charpy-Kerbschlagzähigkeiten, hohe Elastizitätsmodule, Steckspannungen, Bruchspannungen und Durchstoßarbeiten, sowie einen hohen Glanz und gute Wärmeformbeständigkeiten, auf.

Durch Zugabe von Additiven (hier G1 bis G4, Tabelle 2) ließen sich maßgeschneiderte Eigenschaftsprofile einstellen.

Beispiel 4V ist ein Vergleichsbeispiel aufgrund des nicht erfindungsgemäßen geringen MVR von $6,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$.

Beispiel 6V ist ein Vergleichsbeispiel, da das betreffende
5 schlagzähe Polystyrol - nicht erfindungsgemäß - radikalisch hergestellt wurde. Der Vergleich der Eigenschaften des "radikalischen" Beispiels 6V mit den Eigenschaften der "anionischen" Beispiele zeigt, daß die mechanischen, optischen, thermischen und Spritzguß-Eigenschaften des erfindungsgemäßen anionischen Polystyrols denen des üblichen radikalischen Polystyrols absolut
10 ebenbürtig sind - hinzu kommt der vorteilhafte, wesentlich niedrigere Restmonomergehalt des anionischen Polystyrols.

Insbesondere sind bei denjenigen erfindungsgemäßen anionischen
15 Polystyrolen, die unter Verwendung von Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymer hergestellt wurden (Bsp. 2, 3, 5 enthaltend S-B-S-Dreiblockcopolymer K2 bzw. K3), die mechanischen Eigenschaften besser als beim radikalischen Vergleichs-Polystyrol (Bsp. 6V): Streckspannung σ_s , Streckdehnung ϵ_s und die Durchstoßarbeiten W_{ges} sind beim anionischen Polystyrol - bei gleich guter Fließfähigkeit MVR - verbessert, verglichen mit dem radikalischen Polystyrol.

Unabhängig davon, ob als Kautschuk ein Zweiblock- oder Dreiblockcopolymer verwendet wurde, war beim erfindungsgemäßen anionischen Polystyrol der Glanz höher als beim radikalischen Polystyrol.
25

6. Herstellung thermoplastischer Formmassen 30

Aus den anionischen schlagzähen Polystyrolen der vorstehenden Beispiele 1 bis 5 wurden durch Abmischen mit einem anionisch polymerisierten kautschukfreien Standard-Polystyrol niederen Molekulargewichts, thermoplastische Formmassen hergestellt.
35

Es wurden folgende Komponenten verwendet:

anion. PS aus Bsp...	anionisches schlagzähes Polystyrol der Beispiele 1, 2, 3, 4V bzw. 5
40 niedermol. PS 1:	anionisches kautschukfreies Polystyrol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n , bestimmt mittels GPC wie vorstehend beschrieben, von 12000 g/mol .
45 niedermol. PS 2:	wie PS 1, jedoch M_n 7000 g/mol .

25

Die Komponenten wurden in den in Tabelle 4 angegebenen Mengenteilen auf einen Zweischncken-Extruder ZSK30/5 von Fa. Werner + Pfleiderer bei 200°C und 10 kg/h Durchsatz unter Aufschmelzen innig vermischt, die Schmelze ausgetragen und granuliert.

5

Die Tabellen 4a bis 4e fassen die Zusammensetzungen und Ergebnisse zusammen.

Die Beispiele 7, 12, 17, 22V und 27 sind identisch mit den vorstehenden Beispielen 1, 2, 3, 4V und 5 (100 Gew.-% schlagzähes Polystyrol) und werden zur besseren Vergleichbarkeit der Daten nochmals aufgeführt.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 4a: Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen
(nb nicht bestimmt, Zusammensetzung [Gew.-%])

5	Bsp.	7	8	9	10	11
	Zusammensetzung					
	anion. PS aus Bsp. 1	100	97	95	97	95
	niedermol. PS 1	-	3	5	-	-
10	niedermol. PS 2	-	-	-	3	5
	Eigenschaften					
	Wärmeformbeständigkeit Vicat B [°C]	91,9	91,5	91,8	91,6	91,7
15	Fließrate MVR 200°C/5 kg [cm ³ /10 min]	12,2	13,8	14,9	14,0	15,2
	Gelgehalt [%]	25,8	24,9	24,0	25,5	25,8
	Quellungsindex	3,0	3,0	3,2	2,7	2,7
	Viskositätszahl VZ [ml/g]	57,5	55,6	53,9	55,1	54,5
20	Jodzahl	53,4	51,5	50,8	50,9	49,7
	Teilchengröße [µm] d ₁₀	0,28	0,31	0,31	0,31	0,32
	d ₅₀	0,45	0,48	0,48	0,48	0,48
	d ₉₀	0,74	0,76	0,76	0,76	0,76
25	Charpy-Schlagzähigkeit a _n [kJ/m ²] 23°C	39	38	36	38	37
	-30°C	18	16	16	17	17
	Charpy-Kerbschlagzähigkeit a _k [kJ/m ²] 23°C	8,2	7,7	7,4	7,5	7,4
	-30°C	2,3	2,4	2,2	2,3	1,7
	Elastizitätsmodul E [MPa]	1968	1990	2011	2005	2026
30	Streckspannung σ _S [MPa]	30,5	30,4	30,2	30,5	30,7
	Bruchspannung σ _R [MPa]	21,9	22,1	22,1	22,0	22,1
	Streckdehnung ε _S [%]	1,8	1,8	1,7	1,8	1,8
	Bruchdehnung ε _R [%]	16	12	11	15	16
35	Durchstoßarbeit W _{ges} [Nm], Schmelztemp. 200°C	5,7	3,9	3,4	3,4	2,8
	230°C	6,3	3,8	4,2	4,7	3,8
	260°C	13,1	6,3	4,6	8,2	9,8

40

45

Tabelle 4b: Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen
(nb nicht bestimmt, Zusammensetzung [Gew.-%])

5	Bsp.	12	13	14	15	16
	Zusammensetzung					
	anion. PS aus Bsp. 2	100	97	95	97	95
	niedermol. PS 1	-	3	5	-	-
10	niedermol. PS 2	-	-	-	3	5
	Eigenschaften					
	Wärmeformbeständigkeit Vicat B [°C]	90,6	91,2	91,2	91,3	91,1
15	Fließrate MVR 200°C/5 kg [cm ³ /10 min]	11,4	13,0	14,8	12,9	14,2
	Gelgehalt [%]	27,9	27,1	26,6	26,6	26,8
	Quellungsindex	10,6	9,9	9,9	9,8	9,9
	Viskositätszahl VZ [ml/g]	57,9	55,9	54,1	55,7	55,2
	Jodzahl	53,2	52,6	50,9	51,9	51,4
20	Teilchengröße [µm] d ₁₀	0,37	0,37	0,37	0,37	0,38
	d ₅₀	0,78	0,78	0,78	0,78	0,81
	d ₉₀	1,73	1,73	1,72	1,71	1,72
25	Charpy-Schlagzähigkeit a _n [kJ/m ²] 23°C	nb	149	148	nb	170
	-30°C	156	93	107	137	131
	Charpy-Kerbschlagzähigkeit a _k [kJ/m ²] 23°C	19,1	17,3	15,4	17,3	22,0
	-30°C	2,4	2,4	2,5	2,4	2,3
	Elastizitätsmodul E [MPa]	1910	1920	1936	1939	1958
30	Streckspannung σ _S [MPa]	29,1	29,1	29,0	29,4	29,5
	Bruchspannung σ _R [MPa]	21,4	20,9	20,9	21,4	21,4
	Streckdehnung ε _S [%]	1,8	1,7	1,7	1,8	1,7
	Bruchdehnung ε _R [%]	31	21	20	27	27
35	Durchstoßarbeit W _{ges} [Nm], Schmelzetemp. 200°C	14,5	12,4	12,8	14,0	12,6
	230°C	17,7	15,4	14,0	15,5	13,3
	260°C	16,9	12,8	12,4	15,6	13,2

Tabelle 4c: Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen
(nb nicht bestimmt, Zusammensetzung [Gew.-%])

5	Bsp.	17	18	19	20	21
	Zusammensetzung					
	anion. PS aus Bsp. 3	100	97	95	97	95
	niedermol. PS 1	-	3	5	-	-
	niedermol. PS 2	-	-	-	3	5
10	Eigenschaften					
	Wärmeformbeständigkeit Vicat B [°C]	90,5	89,5	90,1	90,3	90,1
	Fließrate MVR 200°C/5 kg [cm³/10 min]	8,4	9,7	11,1	9,8	10,8
15	Gelgehalt [%]	26,5	27,7	27,1	26,8	26,8
	Quellungsindex	10,0	10,0	10,1	10,4	9,9
	Viskositätszahl VZ [ml/g]	62,5	60,2	58,9	59,1	60,4
	Jodzahl	54,0	52,4	51,8	51,3	52,0
20	Teilchengröße [µm] d ₁₀	0,51	0,50	0,49	0,51	0,52
	d ₅₀	0,91	0,89	0,90	0,90	0,90
	d ₉₀	1,78	1,76	1,83	1,78	1,81
	Charpy-Schlagzähigkeit a _n [kJ/m²] 23°C	nb	nb	167	205	nb
	-30°C	191	148	114	171	142
25	Charpy-Kerbschlagzähigkeit a _k [kJ/m²] 23°C	16,3	22,7	17,9	20,0	18,5
	-30°C	2,7	2,5	2,4	2,7	2,4
	Elastizitätsmodul E [MPa]	1894	1944	1917	1907	1938
	Streckspannung σ _s [MPa]	28,3	29,1	28,3	28,5	28,6
30	Bruchspannung σ _R [MPa]	21,4	22,3	20,8	21,3	21,2
	Streckdehnung ε _s [%]	1,7	1,8	1,7	1,7	1,7
	Bruchdehnung ε _R [%]	42	31	28	37	33
35	Durchstoßarbeit W _{ges} [Nm], Schmelzetemp. 200°C	14,9	14,4	13,7	15,1	13,0
	230°C	20,2	15,7	15,9	17,9	16,2
	260°C	21,0	15,5	14,0	17,8	15,8

40

45

Tabelle 4d: Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen
(nb nicht bestimmt, Zusammensetzung [Gew.-%])

5	Bsp.	22V	23V	24V	25V	26V
	Zusammensetzung					
	anion. PS aus Bsp. 4V	100	97	95	97	95
	niedermol. PS 1	-	3	5	-	-
	niedermol. PS 2	-	-	-	3	5
10	Eigenschaften					
	Wärmeformbeständigkeit Vicat B [°C]	91,4	92,1	91,1	91,4	91,4
	Fließrate MVR 200°C/5 kg [cm ³ /10 min]	6,5	7,7	8,0	7,8	8,3
15	Gelgehalt [%]	25,7	25,0	nb	24,2	23,3
	Quellungsindex	2,9	3,0	nb	3,0	2,8
	Viskositätszahl VZ [ml/g]	65,0	63,3	62,9	63,4	61,8
	Jodzahl	52,3	50,9	50,7	50,8	50,1
20	Teilchengröße [µm] d ₁₀ d ₅₀ d ₉₀	0,37 0,66 1,15	0,37 0,66 1,15	0,37 0,66 1,15	0,37 0,66 1,14	0,37 0,66 1,15
	Charpy-Schlagzähigkeit a _n [kJ/m ²] 23°C -30°C	123 117	172 134	138 113	nb 213	nb 173
25	Charpy-Kerbschlagzähigkeit a _k [kJ/m ²] 23°C -30°C	24,4 2,5	23,0 2,5	21,4 2,9	23,2 2,7	21,6 2,4
	Elastizitätsmodul E [MPa]	1950	1972	1984	1967	1994
	Streckspannung σ _S [MPa]	30,8	30,8	30,8	30,9	31,1
30	Bruchspannung σ _R [MPa]	22,6	22,8	22,5	22,8	22,9
	Streckdehnung ε _S [%]	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
	Bruchdehnung ε _R [%]	20	26	20	23	24
35	Durchstoßarbeit W _{ges} [Nm], Schmelzetemp. 200°C 230°C 260°C	14,8 17,3 26,4	12,3 15,8 18,6	11,0 15,7 16,2	13,0 17,1 22,8	12,0 16,4 18,5

Tabelle 4e: Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen
(nb nicht bestimmt, Zusammensetzung [Gew.-%])

5	Bsp.	27	28	29	30	31
	Zusammensetzung					
	anion. PS aus Bsp. 5	100	97	95	97	95
	niedermol. PS 1	-	3	5	-	-
	niedermol. PS 2	-	-	-	3	5
10	Eigenschaften					
	Wärmeformbeständigkeit Vicat B [°C]	87,9	88,2	87,5	88,9	88,2
	Fließrate MVR 200°C/5 kg [cm ³ /10 min]	12,3	14,9	16,9	14,5	16,4
15	Gelgehalt [%]	24,0	23,8	23,3	24,0	22,9
	Quellungsindex	3,2	3,2	3,2	3,0	3,0
	Viskositätszahl VZ [ml/g]	58,4	56,5	55,6	57,3	56,0
	Jodzahl	52,3	50,9	50,1	51,6	50,6
20	Teilchengröße [µm] d ₁₀	0,37	0,35	0,37	0,36	0,37
	d ₅₀	0,69	0,70	0,70	0,70	0,70
	d ₉₀	1,42	1,55	1,43	1,52	1,42
	Charpy-Schlagzähigkeit a _n [kJ/m ²] 23°C	nb	182	113	nb	175
	-30°C	153	105	93	182	174
25	Charpy-Kerbschlagzähigkeit a _k [kJ/m ²] 23°C	21,7	19,6	18,1	19,6	18,1
	-30°C	2,4	2,4	2,4	2,7	2,4
	Elastizitätsmodul E [MPa]	1901	1904	1908	1923	1943
30	Streckspannung σ _s [MPa]	26,9	26,8	26,7	27,1	27,1
	Bruchspannung σ _R [MPa]	19,5	19,4	19,2	19,6	19,5
	Streckdehnung ε _s [%]	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
	Bruchdehnung ε _R [%]	22	22	14	25	21
35	Durchstoßarbeit W _{ges} [Nm], Schmelztemp. 200°C	14,4	14,0	11,0	14,1	13,4
	230°C	18,2	15,6	11,9	15,6	13,3
	260°C	19,3	13,8	13,2	15,0	11,6

40 Die Beispiele zeigen, dass sich die Eigenschaften des schlagzähen anionischen Polystyrols durch Zusatz geringer Mengen (nur 3 bzw. 5 Gew.-%, bezogen auf die thermoplastische Formmasse) eines niedermolekularen, kautschukfreien Standard-Polystyrols maßgeschneidert verändern lassen.

45 Besonders ausgeprägt ist die Eigenschaftsveränderung bei der Fließrate MVR (z.B. Bsp. 27 ohne radikalisiertes PS 12,3, Bsp. 29 mit 5 Gew.-% radikalisiertem PS 16,9 cm³/10 min), bei der Schlagzä-

31

higkeit a_n (z.B. Bsp. 27 109, Bsp. 28 182 kJ/m² bei 23°C), der Kerbschlagzähigkeit a_K (z.B. Bsp. 17 16,3, Bsp. 18 22,7 kJ/m² bei 23°C) und bei der Durchstoßarbeit W_{ges} (z.B. Bsp. 7 13,1, Bsp. 9 4,6 Nm bei 260°C Schmelzetemperatur).

5

- Die Zugabe des kautschukfreien niedermolekularen Standard-Polystyrols veränderte manche Werte "nach oben", andere Werte "nach unten", verglichen mit schlagzähem anionischem Polystyrol ohne Zusatz von niedermolekularem Polystyrol. Demnach ließen sich aus
- 10 dem erfindungsgemäßen anionischen Polystyrol durch Zusatz nur geringer Mengen des niedermolekularen Standard-Polystyrols thermoplastische Formmassen herstellen, deren Eigenschaften für bestimmte Anwendungen optimiert sind.
- 15 Insbesondere konnte man ausweislich der Beispiele die Spritzgusseigenschaften des erfindungsgemäßen anionischen Polystyrols, d.h. den MVR, durch Zugabe kleiner Mengen eines niedermolekularen Standard-Polystyrols deutlich verbessern, wobei die guten mechanischen und anderen Eigenschaften des anionischen Polystyrols erhalten bleiben.
- 20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Schmelze-Volumenfließrate MVR, gemessen nach EN ISO 1133 bei 200°C Prüftemperatur und 5 kg Nennlast, von mindestens 8 cm³/10 min aufweist.
2. Schlagzähes Polystyrol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine MVR im Bereich von 8 bis 20 cm³/10 min aufweist.
3. Schlagzähes Polystyrol nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein daraus bei 240°C Massetemperatur hergestellter Probekörper einen Glanz, gemessen nach DIN 67530 als 20°-Reflektometerwert, von mindestens 25 % aufweist.
4. Schlagzähes Polystyrol nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein daraus nach EN ISO 3167 hergestellter Probekörper eine Charpy-Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach EN ISO 179/1eA mit gefräster Kerbe bei 23°C, von mindestens 8 kJ/m² aufweist.
5. Thermoplastische Formmassen, enthaltend
 - a) 50 bis 99,9 Gew.-% eines anionisch polymersierten, schlagzähen Polystyrols gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, und
 - b) 0,1 bis 50 Gew.-% eines anionisch oder radikalisch polymerisierten, kautschukfreien oder schlagzähen Polystyrols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran, von maximal 20000 g/mol.
6. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, wobei man ein Alkalimetallorganyl als anionischen Polymerisationsinitiator, und ein Aluminiumorganyl, Magnesiumorganyl oder Zinkorganyl als Retarder, verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei man als anionischen Polymerisationsinitiator sec.-Butyllithium verwendet.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 7, wobei man als Retarder Triisobutylaluminium (TIBA) verwendet.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 8, wobei man die anionische Polymerisation in Gegenwart einer Initiatorzusammensetzung vornimmt, die durch Vermischen von sec.-Butyllithium und Styrol, und anschließende Zugabe von TIBA, erhältlich ist.
10. Initiatorzusammensetzung für die anionische Polymerisation, erhältlich durch Vermischen von sec.-Butyllithium und Styrol, und anschließende Zugabe von TIBA.
11. Verwendung einer Initiatorzusammensetzung gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol durch anionische Polymerisation.
12. Verwendung des schlagzähem Polystyrols gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 5, zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen.
13. Formkörper, Folien, Fasern und Schäume aus dem schlagzähem Polystyrol gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, oder aus den thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 5.

30

35

40

45